



**(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**

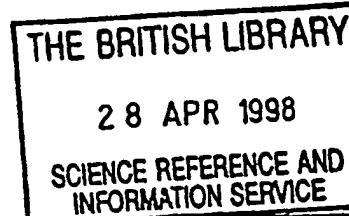


**DEUTSCHES
PATENTAMT**

**⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 196 39 334 A 1**

(21) Aktenzeichen: 196 39 334-5
(22) Anmeldetag: 25. 9. 96
(43) Offenlegungstag: 2. 4. 98

(51) Int. Cl. 6:
C 08 G 18/42
C 08 G 18/48
C 08 G 63/91
C 08 G 63/16
C 08 G 63/20
C 08 G 63/46
C 08 G 63/685
C 08 L 75/04
/ (C08G 18/42,
01:00)
ARY



⑦ Anmelder:
Thanex Polyurethan Chemie GmbH & Co. KG, 41747
Viersen, DE

74 Vertreter:
Cohausz & Florack, 40472 Düsseldorf

⑦2 Erfinder:
Gnedin, Eugen, Dr., 41747 Viersen, DE

55 Entgegenhaftungen:

DE 44 16 838 A1
FP 06 80 981 A1

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

④ Verfahren zur Herstellung eines Polyurethanschaums

5) In einem Verfahren zur Herstellung eines Polyurethan- oder Polyisocyanuratschaums durch Umsetzen eines organischen Isocyanats mit einem Polyesterpolyol in Gegenwart eines Kohlenwasserstoffs mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen wird ein polares Polyesterpolyol mit einem unpolaren Polyesterpolyol unter Erwärmen umgesetzt und die erhaltene Lösung in Gegenwart üblicher Additive mit dem Isocyanat reagieren gelassen, wobei das unter Erwärmung durch statistische Umlagerung erhaltene Polyesterpolyol eine gute Aromatizität sowie eine verbesserte Pentanverträglichkeit aufweist.

weiteren Formen.

W. O. C. 1. 2.
K. 1. 3., 1. 4., 1.
1. 7. 2.
Högen für Kohlewas-
sast 3184 Reaktions-
en Dimerisierung

W. G. Schumann Measures with

196 39 334 A 1

DE 196 39 334 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Polyurethanschaums durch Umsetzen eines organischen Isocyanats mit einem Polyesterpolyol in Gegenwart eines Kohlenwasserstoffs mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere die Herstellung eines Polyisocyanurat-Schaums.

Der Verzicht auf halogenhaltige Flammeschutzmittel und der Einsatz von Kohlenwasserstoffen bei gleichzeitigem Ersatz von Lösungsverfahren durch Emulsionsverfahren bringt einige Probleme.

Zunächst ist das Emulsionsverfahren dort nicht geeignet, wo eine längere Stabilität des Treibmittel/Polyol (oder Isocyanat)-Gemischs verlangt wird. Ferner ist die Viskosität einer Emulsion höher als diejenige einer Lösung, was bei der Prozeßführung zu technischen Schwierigkeiten führen kann. Drittens sind Kohlenwasserstoffe brennbar, und es bedarf des Einsatzes zusätzlicher Flammeschutzmaßnahmen.

Es ist bekannt, daß eine Modifizierung des Polyurethanschaums (PU-Schaum) mit Isocyanatgruppen durch Überschuß von Isocyanatgruppen, die miteinander reagieren, in erheblichem Ausmaß die Brandwidrigkeitsseigenschaften des Schaums verbessert. Als Polyolkomponente werden in Polyisocyanurat-Schäumen (PIR-Schäume) Polyesterpolyole eingesetzt. Diese Verbindungen sind sehr polar und Kohlenwasserstoffe, insbesondere Pentan, lassen sich darin nur in geringem Ausmaß lösen.

Bekannt sind Polyester und Polyole mit gutem Pentanlösungsvermögen, die auf Naturstoffen basieren und deren Einsatz aber wegen sehr schlechter Verträglichkeit mit stark polaren Polyesterpolyolen schwierig ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, Polyesterpolyole mit hoher Aromatizität und verbesserter Löslichkeit in Pentan bereit zustellen sowie diese in Verfahren zur Herstellung von Polyurethan- und Polyisocyanuratschaum einzusetzen.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung eines Polyurethan- oder Polyisocyanurat-schaums durch Umsetzen eines organischen Isocyanats mit einem Polyesterpolyol in Gegenwart eines Kohlenwasserstoffs mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, in dem man ein polares Polyesterpolyol mit einem unpolaren Polyesterpolyol unter Erwärmen umsetzt und die erhaltene Lösung in Gegenwart üblicher Additive mit der Isocyanatkomponente reagieren läßt.

Das erfundungsgemäße Verfahren beruht darauf, daß ein Polyesterpolyol mit schlechtem Lösungsvermögen für Pentan, ein sogenannter polarer Polyester, mit einem anderen Polyester- und/oder Polyesterpolyol umgesetzt wird, der dem Pentan eine gute Löslichkeit aufweist, sogenannter unpolarer Polyester. Werden beide Substanzen einfach miteinander vermischt, dann bildet sich keine klare Lösung und nach einer gewissen Zeit setzt Phasentrennung ein. Bei der Zugabe von Pentan zu dieser Mischung tritt die Phasentrennung noch schneller auf, wobei die obere Phase eine Lösung von Pentan und unpolarem Polyester und die untere Schicht polarer Polyester ist. Dieses zweiphasige System läßt sich durch Zugabe verschiedener Emulgatoren zwar emulgieren, die Stabilität solcher Emulsionen ist aber sehr gering. Dadurch wird die weitere Verarbeitung dieses Systems erschwert. Wird dagegen das Gemisch der beiden Ausgangsstoffe unterschiedlicher Pentanverträglichkeit bei erhöhter Temperatur umgesetzt, entsteht durch sogenannte statistische Umesterung ein homogenes Produkt das Pentanlösen kann, wobei die Menge des gelösten Pentans durch das Mengenverhältnis der beiden Polyester variiert werden kann. Darüber hinaus bilden sich beim Überschuß an Pentan durch die Zugabe von Emulgatoren sehr dünnflüssige und relativ stabile Emulsionen, die sich sehr einfach verarbeiten lassen.

Als polare Polyester werden geradkettige oder verzweigte Polyesterpolyole, die durch Reaktion von einer oder mehreren Dikarbonsäuren oder deren Derivaten mit einem oder mehreren Glykolen erhalten werden eingesetzt. Der Polycarbonsäurebestandteil kann aliphatisch, cycloaliphatisch, aromatisch und/oder heterocyclic und gegebenenfalls beispielsweise durch Halogenatome substituiert oder nicht substituiert sein. Beispiele geeigneter Carbonsäuren und deren Derivate zur Herstellung von Polyesterpolyolen schließen Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellithsäure, Terephthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Pyromellithdianhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, ein- und zweiägige ungesättigte Fettsäuren, gegebenenfalls gemischt mit einbasigen ungesättigten Fettsäuren wie Oleinsäure, Terephthalsäuredimethylester und Terephthalsäure-bis-glykolester.

Die Polyole können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Art sein. Aliphatische Polyhydroxyalkohole mit niedrigen Molekulargewichten, wie aliphatische Dihydroxyalkohole mit nicht mehr als 20 Kohlenstoffatomen, können erfundungsgemäß eingesetzt werden. Bevorzugt werden Glykole wie Mono-, Di-, Tri- und Polyethylenglykol, Mono-, Di-, Tri- und Polypropylenglykol, 1,3-, 1,4-, 1,2-Butandiol, 1,6-, 1,5-, 1,2-Hexandiol, 1,5-Pentandiol und Neopentylglykol eingesetzt werden.

Unpolare Polyester oder Polyesterpolyole, die also ein höheres Lösungsvermögen für Kohlenwasserstoffe, insbesondere Pentan besitzen, sind beispielsweise Rizinusöl, Priplast® 3181, Priplast® 3184 Reaktionsprodukte von Fettsäuren mit Diethanolamin, weitere Fettsäureamide, Reaktionsprodukte von Dimersäure, Priplast® 1017 mit Diethylenglykol, Umsatzprodukte von Adipinsäure mit 2-Ethyl-1,3-hexandiol.

Liegt die Funktionalität eines polaren Polyesterpolyols über 2, können als unpolare Polyester solche Verbindungen eingesetzt werden, die keine mit der Hydroxygruppe oder mit der -NCO-Gruppe reagierenden Gruppen enthalten wie Naturfette und pflanzliche und tierische Öle, welche eine mehr gute Verträglichkeit mit Kohlenwasserstoffen aufweisen. Ferner kann die Funktionalität von unpolarem Polyester durch das Vermischen mit diesen Produkten reduziert werden.

Polyesterpolyole mit sehr guter Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen sind Reaktionsprodukte von Polycarbonäsuren oder deren Derivaten mit Glykolen, wobei als Glykol Verbindungen der Formel



DE 196 39 334 A1

eingesetzt werden, worin R¹ und R² Alkyreste mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen und/oder Phenyl- und/oder Cycloalkylreste mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen sowie deren Gemische sind. Darüber hinaus können auch andere Glykole wie die oben genannten zugesetzt werden. Das Polyesterpolyol kann bis zu 50% freies Glykol enthalten.

Zur Erhöhung der Funktionalität des Polyesters können die Glykole mit Polyhydroxyalkohol modifiziert werden. Zur Modifizierung können beispielsweise Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol, Pentaerithrit sowie deren Alkylenoxidderivate wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Styroloxid eingesetzt werden. Auch Aminoalkohole, Dimono-, Di-, Tri-Ethanol- und 1- oder 2-Propanol-, Methyl- und Ethylethanolamin sind zur Modifizierung des Polyesterpolyols geeignet. Als Polycarbonsäure können die oben genannten sowie andere aliphatische, cycloaliphatische, aromatische und/oder heterocyclische Säuren, gesättigt und/oder ungesättigt, eingesetzt werden.

Zur Durchführung der Umesterung können erfahrungsgemäß Eisen-, Cadmium-, Kobalt-, Blei-, Zink-, Antimon-, Magnesium-, Titan- und Zinnkatalysatoren in Form von Metallen, Metalloxiden oder Metallsalzen eingesetzt werden.

Nachfolgend werden Beispiele polarer und unpolarer Polyester sowie die Eigenschaften der daraus erhaltenen Reaktionsprodukte dargestellt. Die unpolaren Polyesterpolyole sind in Pentan und Cyclopentan löslich, nicht aber die polaren Polyesterpolyole.

Polare Polyesterpolyole	OHZ	Viskosität bei 25°C
Polyol A Umsatzprodukt vom Phthal säureanhydrid und Diethylen glykol	200 mg KOH/g	50000 mPas
Polyol B Umsatzprodukt vom Phthal säureanhydrid und Dipropylene glykol	209 mg KOH/g	35000 mPas
Polyol C Umsatzprodukt vom Dimethylterephthalat und Diethylen glykol	170 mg KOH/g	> 100000 mPas
Polyol D Umsatzprodukt vom Dimethylterephthalat mit Dipropylene glykol	183 mg KOH/g	> 100000 mPas
Polyol E Umsatzprodukt von Adipinsäure und Diethylen glykol	297 mg KOH/g	1100 mPas

DE 196 39 334 A1

Unpolare Polyesterpolyole	OHZ	Viskosität bei 25°C
Polyol 1 Rizinusöl	167 mg KOH/g	1000 mPas
Polyol 2 Umsatzprodukt von Dimersäure Pripol® 1017 (das Produkt von Fa. Unichema) mit Diethylenglykol	151 mg KOH/g	3500 mPas
Polyol 3 Umsatzprodukt von Adipinsäure mit 2-Ethyl-1,3-hexandiol	190 mg KOH/g	2000 mPas

Die polaren Polyole A bis E wurden mit den unpolaren Polyolen 1 bis 3 vermischt und in Gegenwart von 0,005% Ti(OBu)₄ als Katalysator bei 220 bis 230°C unter Stickstoff geführt bis eine eingesetzte Probe Reaktionszeit bis zur Trübung beim Abkühlen zeigte. Die Reaktionsdauer betrug je nach eingesetzten Rohstoffen 0,5 bis 3,5 Stunden. Die Eigenschaften und das Löslichkeitsvermögen der Reaktionsprodukte sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Reaktionsprodukt Polyester	Viskosität mPas	OHZ mg KOH/g	Löslichkeit von S-Pentan* Vol.-%	Löslichkeit von Cyclopentan Vol.-%
A/1=85/15	12000	193	5	8
A/1=80/20	7000	191	8	18
A/1=50/50	3500	183	19	30
A/2=70/30	12000	182	17	44
A/2/1=70/20/10	9000	185	16	28
A/3=50/50	5000	190	11	25
B/1=80/20	6500	200	10	28
C/1=80/20	35000	168	7	16
C/2/1=70/20/10	12000	162	8	13
D/1=80/20	35000	178	8	21
E/1=50/50	1100	227	20	34

*) Gemisch aus etwa 80 % n-Pentan und 20 % Isopentan.

In diesem Beispiel wird die Herstellung von vier Polyesterpolyolen mit sehr gutem Lösungsvermögen für Kohlenwasserstoffe beschrieben.

DE 196 39 334 A1

Herstellungsbeispiele

Polyol 4

In einem 1 l Kolben, der mit einem Thermometer, Rührer und einer 40 cm Destillationskolonne ausgerüstet war, wurden 146 g Adipinsäure und 300 g 2-Ethyl-1,3-hexandiol in Gegenwart von 0,025 g vom Ti(OBu)₄ unter Durchleiten eines schwachen Stickstoffstroms 4 h bei 170°C, 4 h bei 200°C und 4 h bei 230°C verestert, wobei das freiwerdende Wasser abdestilliert wurde. Nach dem Abbau der Kolonne wurde der Überschuß von etwa 70 g 2-Ethyl-1,3-hexandiol bei 15 Torr und einer Innentemperatur von 160 bis 220°C abdestilliert. Das klare fast farblose Produkt weist eine Hydroxylzahl von 190 mg KOH/g, eine Säurezahl (SZ) von 0,6 mg KOH/g und eine Viskosität bei 25°C von 2000 mPa·s auf.

Polyol 5

In der oben beschriebenen Apparatur wurden 194 g Dimethylisophtalat und 250 g 2-Ethyl-1,3-hexandiol in Gegenwart von 0,04 g Ti(OBu)₄ unter Durchleiten eines schwachen Stickstoffstroms 7 h bei 200°C, 7 h bei 210°C und 7 h bei 220°C umgeestert bis die Temperatur des Destillats unter 30°C gefallen war. Dabei wurden etwa 62,5 g Methanol abdestilliert. Das Reaktionsgemisch wurde auf 150°C abgekühlt und innerhalb von 2 h bei 15 Torr vakuumbestilliert. Nach der Destillation wurden 473 g eines klaren, hellgelb gefärbten Produkts erhalten, das eine Hydroxylzahl von 316 mg KOH/g, eine SZ von 0,44 mg KOH/g und eine Viskosität bei 25°C von 13 000 mPa·s aufweist.

Polyol 6

In der oben beschriebenen Apparatur wurden 213 g Dimethylterephthalat und 370 g 2-Ethyl-1,3-hexandiol in Gegenwart von 0,04 g Ti(OBu)₄ unter Durchleiten eines schwachen Stickstoffstroms 5 h bei 200°C, 5 h bei 210°C und 7 h bei 220°C umgeestert bis die Temperatur des Destillats unter 30°C gefallen war. Nach Abbau der Kolonne wurde das Reaktionsgemisch bei ab 160 bis 210°C steigender Innentemperatur vakuumbestilliert. 398 g des unter Raumtemperatur sehr zähflüssigen, leicht trüben Rückstands wurden mit dem Polyol A im Verhältnis 1 : 1 vermischt. Das gebildete Polyesterpolyol weist eine Hydroxylzahl von 186 mg KOH/g, eine SZ von 0,7 mg KOH/g und eine Viskosität bei 25°C von 14 000 mPa·s auf.

Polyol 7

In der oben beschriebenen Apparatur wurden 76 g Diethylenglykol, 215 g Phtalsäureanhydrid und 100 ml Xylool bei 100°C unter einem Stickstoffkissen zugesetzt. Danach wurde eine Destillationskolonne aufgebaut, 300 g 2-Ethyl-1,3-hexandiol und 0,05 g Ti(OBu)₄ zugegeben und unter Durchleiten von Stickstoff 4 h bei 160°C, 4 h bei 170°C, 6 h bei 180°C, 10 h bei 200°C und 10 h bei 210°C verestert, dabei wurde das freiwerdende Wasser mit Xylool abdestilliert. Das Reaktionsgemisch wurde bis auf 160°C abgekühlt und bei dieser Temperatur und bei 15 Torr 2 h lang vakuumbestilliert, dabei blieben 551 g eines orange gefärbten Produkts zurück. Das Polyesterpolyol weist eine Hydroxylzahl von 246 mg KOH/g, eine SZ von 1,8 mg KOH/g und eine Viskosität bei 25°C von 35 000 mPa·s auf.

Das Löslichkeitsvermögen von Polyesterpolyolen

Polyesterpolyol	Löslichkeit von S-Pentan* Vol. %	Löslichkeit von Cyclopentan Vol. %
4	33	mischbar
5	40	mischbar
6	24	mischbar
7	15	40

*) Gemisch aus etwa 80 % n-Pentan und 20 % Isopentan.

DE 196 39 334 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Polyurethanschaums durch Umsetzen eines organischen Isocyanats mit einem Polyesterpolyol in Gegenwart eines Kohlenwasserstoffs mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein polares Polyesterpolyol mit einem unpolaren Polyesterpolyol unter Erwärmung umsetzt und die erhaltene Lösung in Gegenwart üblicher Additive mit der Isocyanatkomponente reagieren läßt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgemisch ein Polyetherpolyol enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung des Polyols mit dem Isocyanat bei einem Überschuß von Isocyanatgruppen erfolgt.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als unpolares Polyesterpolyol das Reaktionsprodukt aus einem Glykol der Formel



worin R¹ und R² unabhängig voneinander Alkyl- oder Alkenylreste mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen, Phenylalkylreste und/oder Cycloalkylreste sind, und einer Polycarbonsäure eingesetzt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Glykol mit Polyhydroxyalkoholen modifiziert.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Glykol mit Aminoalkoholen modifiziert.

25

Previous

Patent No. 3,824,761, dated July 16, 1974, forwarded or not as
(Stevenson Expressway) (Dan Ryan Expressway)

Previous

Patent No. 3,824,761, dated July 16, 1974, forwarded or not as
(Dan Ryan Expressway)

35

40

45

50

55

60

65

to fundat. K. C. Inc.
Westinghouse Electric Corp.
through Kenmar Inc.

Code: 342-64066

PATENT NO. DE 196 39 334 A 1

Offenlegungsschrift

Int. Cl.:

C 08 G 18/42
C 08 G 18/48
C 08 G 63/91
C 08 G 63/16
C 08 G 63/20
C 08 G 63/46
C 08 G 63/685
C 08 L 75/04

//(C 08 G 18/42, 01:00)

Application No.:

196 39 334.5

Application Date:

September 25, 1996

The invention concerns a method for preparation of polyurethane foam.

Publication Date:

April 2, 1998

The invention concerns a method for preparation of polyurethane foam.

A METHOD FOR PREPARATION OF A POLYURETHANE FOAM

Inventor:
Dr. Eugen Gnedin,
of halogen

Dr. Eugen Gnedin,
41747 Viersen, DE

Applicant:

Thanex Polyurethane Chemie
GmbH & Co. KG,
41747 Viersen, DE

Representatives:

Cohausz & Florack,
40472 Düsseldorf

Citations:

DE 44 16 838 A1
EP 06 80 981 A1

Abstract

In a method for preparation of a polyurethane or polyisocyanurate foam by the reaction of an organic isocyanate with a polyester polyol in the presence of a hydrocarbon with 4 to 6 carbon atoms, a polar polyester polyol is reacted with a nonpolar polyester polyol while heating and the resulting solution is allowed to react with the isocyanate in the presence of the customary additives, and the polyester polyol obtained by statistical rearrangement during the heating has good aromaticity and improved pentane compatibility.

Description

The invention concerns a method for preparation of a polyurethane or polyisocyanurate foam by the reaction of an organic isocyanate with a polyester polyol in the presence of a hydrocarbon with 4 to 6 carbon atoms, especially the preparation of a polyisocyanurate foam.

The rejection of halogen-containing flame retardants and the use of hydrocarbons with simultaneous replacement of solution processes by emulsion processes is bringing some problems.

First, the emulsion process is not suitable where a fairly long stability of the blowing agent/polyol (or isocyanate) mixture is desired. In addition, the viscosity of an emulsion is higher than that of a solution, which can lead to technical difficulties in conducting the process. Third, hydrocarbons are combustible and this requires the use of additional flame retardant measures.

It is known that a modification of the polyurethane foam (PU foam) with isocyanurate groups through an excess of isocyanate groups, which react with one another, improves the flame-resistance properties of the foam to a considerable extent. Polyester polyols are used as the polyol component in polyisocyanurate foams (PIR foams). These compounds are highly polar and hydrocarbons, especially pentane, can be dissolved in them only to a low degree.

There are known polyesters and polyols with good dissolving capacity for pentane, which are based on natural substances, but whose use is a problem because of very poor compatibility with highly polar polyester polyols.

The task of the invention is to make available polyester

polyols with high aromaticity and improved solubility in pentane, and to use them in processes for preparation of polyurethane and polyisocyanurate foam.

This task is solved by a method for preparation of a polyurethane or polyisocyanurate foam by the reaction of an organic isocyanate with a polyester polyol in the presence of a hydrocarbon with 4 to 6 carbon atoms, in which a polar polyester polyol is reacted while heating with a nonpolar polyester polyol and the resulting solution is allowed to react with the isocyanate component in the presence of the customary additives.

The method in accordance with the invention derives from the fact that a polyester polyol with poor dissolving capacity for pentane, a so called polar polyester, is reacted with another polyester and/or polyester polyol in which pentane has good solubility, a so called nonpolar polyester. If the two substances are simply mixed with each other, then a clear solution is not formed and phase separation will occur after a certain time. If

pentane is added to this mixture phase separation will take place even faster, with the top phase being a solution of pentane and nonpolar polyester and the bottom layer being the polar polyester. This two-phase system can be emulsified by the addition of various emulsifying agents, but the stability of such an emulsion is very low. This complicates the further processing of this system. If, on the other hand, the mixture of the two starting substances with different pentane compatibilities is reacted at elevated temperature, then due to the so-called statistical transesterification, a homogeneous product that can dissolve pentane is formed and the amount of dissolved pentane can be varied by the ratio of the two polyesters. Moreover, if there is an excess of pentane, very dilute and relatively stable emulsions that can be processed further in very simple ways are formed by the addition of emulsifiers. As acid amides are addition products of straight chains of branched polyester polyols that are glycols obtained by the reaction of one or more dicarboxylic acids or their derivatives with one or more glycols are used as polar polyesters. The carboxylic acid constituent can be aliphatic, cycloaliphatic, aromatic and/or heterocyclic and can optionally react with substituents, for example by halogen atoms, or not substituted. Examples of suitable carboxylic acids and their derivatives for preparation of polyester polyols are oxalic acid, malonic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, pimelic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, phthalic acid, isophthalic acid, trimellitic acid, terephthalic acid, phthalic anhydride, tetrahydrophthalic anhydride, pyromellitic anhydride, hexahydrophthalic anhydride, tetrachlorophthalic anhydride, glutaric anhydride, maleic anhydride, fumaric acid, mono- and dibasic unsaturated fatty acids, optionally mixed with monobasic

unsaturated fatty acids such as oleic acid, dimethyl terephthalate and terephthalic acid bisglycol ester.

The polyols can be aliphatic, cycloaliphatic, aromatic and/or heterocyclic. Aliphatic polyhydroxy alcohols with low molecular weights such as aliphatic dihydroxy alcohols with no more than 20 carbon atoms, can be used in accordance with the invention. Preferred are glycols such as mono-, di-, tri- and polyethylene glycol, mono-, di-, tri- and polypropylene glycol, 1,3-, 1,4-, and 1,2-butanediol, 1,6-, 1,5- and 1,2-hexanediol, 1,5-petanediol and neopentyl glycol.

Nonpolar polyesters or polyester polyols that thus have a higher dissolving capacity for hydrocarbons, especially pentane, are for example castor oil, Priplast® 3181, Priplast® 3184, reaction products of fatty acids with diethanolamine, other fatty acid amides, reaction products of adipic acid, Pripol® 1047, calcium, iron with diethylene glycol, reaction products of adipic acid with tin catalyst and 2-ethyl-1,3-hexanediol.

If the functionality of a polar polyester polyol is above 2, one can use as nonpolar polyesters compounds that do not contain groups that react with the hydroxy group or with the NCO group of thi such as natural fats and plants and animal oils, which have better compatibility with hydrocarbons. In addition, the functionality of a nonpolar polyester can be reduced by mixing with these products.

Polyester polyols with very good solubility in hydrocarbons are the reaction products of polycarboxylic acids or their derivatives with glycols, with compounds of the following formula being used as glycol HOCH₂CH(R¹)CH(R²)OH where R¹ and R² are alkyl residues with 2 to 30 carbon atoms and/or phenyl and/or cycloalkyl residues with 6 to 30 carbons atoms, as well as their

mixtures. In addition glycols other than those mentioned above can be used. The polyester polyol can contain up to 50% free glycol.

To increase the functionality of the polyester, the glycols can be modified with a polyhydroxy alcohol. For example glycerol, trimethylolpropane, hexanetriol, pentaerythritol and their alkylene oxide derivatives such as ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide and styrene oxide can be used for modification. In addition, amino alcohols, dimono-, di-tri-ethanol and 1- or 2-propanol-, methyl- and ethylethanolamine are suitable for modification of the polyester polyol. The acids mentioned above as well as other aliphatic, cycloaliphatic, aromatic and/or heterocyclic acids, saturated and/or unsaturated can be used as polycarboxylic acid.

Iron, cadmium, cobalt, lead, zinc, antimony, magnesium, titanium and tin catalysts in the form of metals, metal oxides and metal salts can be used in accordance with the invention to carry out the transesterification.

Examples of polar and nonpolar polyesters as well as the properties of the reaction products obtained from them are given below. The nonpolar polyester polyols, but not the polar polyester polyols, are soluble in pentane and cyclopentane.

Polare Polyesterpolyole ①	OHZ ②	Viskosität bei 25°C ③
Polyol A Umsatzprodukt vom Phthalsäureanhydrid und Diethylen glykol ④	200 mg KOH/g	50000 mPas ⑨
Polyol B Umsatzprodukt vom Phthalsäureanhydrid und Dipropylene glykol ⑤	209 mg KOH/g	35000 mPas ⑨
Polyol C Umsatzprodukt vom Dimethylterephthalat und Diethylen glykol ⑥	170 mg KOH/g	> 100000 mPas ⑨
Polyol D Umsatzprodukt vom Dimethylterephthalat mit Dipropylene glykol ⑦	183 mg KOH/g	> 100000 mPas ⑨
Polyol E Umsatzprodukt von Adipinsäure und Diethylen glykol ⑧	297 mg KOH/g	1100 mPas ⑨

Key: 1 Polar polyester polyols
 2 Hydroxyl number
 3 Viscosity at 25°C
 4 Polyol A
 Reaction product of phthalic anhydride and diethylene glycol
 5 Polyol B
 Reaction product of phthalic anhydride and dipropylene glycol
 6 Polyol C
 Reaction product of dimethyl terephthalate and diethylene glycol
 7 Polyol D

Key: 1 Nonpolar polyols
 2 Hydroxyl number

Reaction product of dimethyl terephthalate with
dipropylene glycol

8 Polyol E

Reaction product of adipic acid and diethylene glycol
9 mPa·sec

Umpolare Polyesterpolyole	OHZ ②	Viskosität bei 25°C
Polyol 1 Rizinusöl	167 mg KOH/g	1000 mPas
Polyol 2 Umsatzprodukt von Dimersäure Pripol® 1017 (das Produkt von Fa. Unichema) mit Diethylenglykol	151 mg KOH/g	3500 mPas
Polyol 3 Umsatzprodukt von Adipinsäure mit 2-Ethyl-1,3-hexanediol	17 16 190 mg KOH/g	A/1-50/50 A/2-50/390 2000 mPas

Key:

- 1 Nonpolar polyester polyols
- 2 Hydroxyl number
- 3 Viscosity at 25°C
- 4 Polyol 1
- 5 Castor oil
- 6 Polyol 2
- 7 Reaction product of dimeric acid Pripol® 1017 (product of Unichema) with diethylene glycol
- 8 Polyol 3
- 9 Reaction product of adipic acid with 2-ethyl-1,3-hexanediol
- 10 mPa·sec

The polar polyols A through E were mixed with the nonpolar polyols 1 through 3 and stirred under nitrogen at 220 to 230°C in the presence of 0.005% Ti(OBu)₄ as catalyst until a sample did not show any turbidity upon cooling. The reaction time was 0.5 to 3.5 h in each case according to the raw materials used.

The properties and the dissolving capacity of the reaction products are given in the following table.

(1) Reaktionsprodukt Polyester	Viskosität (2) mPas	OHZ (3) mg KOH/g	Löslichkeit von S-Pentan* Vol.-% (4)	Löslichkeit von Cyclopentan Vol.-% (5)
A/1=85/15	12000	193	5	8
A/1=80/20	7000	191	8	18
A/1=50/50	3500	183	19	30
A/2=70/30	12000	162	17	44
A/2/1=70/20/10	9000	185	16	28
A/3=50/50	5000	190	11	25
B/1=80/20	6500	200	10	28
C/1=80/20	35000	168	7	16
C/2/1=70/20/10	12000	162	8	13
D/1=80/20	35000	178	8	21
E/1=50/50	1100	227	20	34

*) Gemisch aus etwa 80 % n-Pentan und 20 % Isopentan.

Key: 1 Reaction product polyester
2 Viscosity, mPa·sec

3 Hydroxyl number, mg KOH/g
 4 Solubility of S-pentane*, vol. %
 5 Solubility of cyclopentane, vol. %
 *) Mixture of about 80% n-pentane and 20% isopentane.

In this example the preparation of four polyester polyols with very good dissolving capacity for hydrocarbons is described.

Preparation Examples

Polyol 4

In a 1-liter flask, which was equipped with a thermometer, stirrer and a 40 cm distillation column, 146 g adipic and 300 g 2-ethyl-1,3-hexanediol were esterified in the presence of 0.025 g Ti(OBu)₄, while passing a mild stream of nitrogen through the mixture for 4 h at 170°C, 4 h at 200°C and 4 h at 230°C, with the water that was produced being distilled out. After dismantling the column the excess of about 70 g 2-ethyl-1,3-hexanediol was distilled out at 15 torr and an inside temperature of 160 to 220°C. The clear, almost colorless product has a hydroxyl number of 190 mg KOH/g, an acid number (S2) of 0.6 mg KOH/g and a viscosity at 25°C of 2000 mPa·sec.

Polyol 5

Miscible

Miscible

In the equipment described above 194 g dimethyl isophthalate and 250 g 2-ethyl-1,3-hexanediol was transesterified in the presence of 0.04 g Ti(OBu)₄, while passing through a mild stream of nitrogen through the mixture, 7 h at 200°C, 7 h at 210°C and 7 h at 220°C, and until the temperature of the distillate had fallen below 30°C. Then about 62.5 g methanol was distilled out.

distilled out with xylene. The reaction mixture was cooled to 160°C and vacuum distilled for 2 h at this temperature and at 15 torr, with 55 g of an orange product remaining behind. The polyester polyol has a hydroxyl number of 246 mg KOH/g, an acid number of 1.8 mg KOH/g and a viscosity of at 25°C of 35,000 mPa·sec.

The dissolving capacity of polyester polyols

Polyesterpolyol ①	Löslichkeit von S-Pentan* Vol. % ②	Löslichkeit von Cyclopentan Vol. % ③
4	33	④ mischbar
5	40	④ mischbar

*) Gemisch aus etwa 80 % n-Pentan und 20 % Isopentan.
drogy &.

Cl. in 4, +

Characterist:

Key: 1 Polyester polyol 2 Solubility of S-pentane*, Vol. %
 2 Solubility of cyclopentane, Vol. %
 4 Miscible

*) Mixture of about 80% n-pentane and 20% isopentane.

Claims

1. A method for preparation of a polyurethane foam by the reaction of an organic isocyanate with a polyester polyol in the

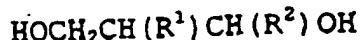
geo. for. Kahl
G# 5184 P. 1
D 1970

presence of a hydrocarbon with 4 to 6 carbon atoms, which is characterized by the fact that a polar polyester polyol is reacted with a nonpolar polyester polyol while heating them and the resulting solution is allowed to react with the isocyanate component in the presence of the customary additives.

2. A method as in Claim 1, which is characterized by the fact that the reaction mixture contains a polyether polyol.

3. A method as in Claim 1 or 2, which is characterized by the fact that the reaction of the polyol with the isocyanate takes place with an excess of isocyanate groups.

4. A method as in Claim 1 to 3, which is characterized by the fact that the reaction product of a glycol of the formula



where R^1 and R^2 , independent of one another, are alkyl or alkenyl residues with up to 30 carbon atoms, phenylalkyl residues and/or cycloalkyl residues, and a polycarboxylic acid is used as the nonpolar polyester polyol.

5. A method as in Claim 4, which is characterized by the fact that the glycol is modified with polyhydroxy alcohols.

6. A method as in Claim 4, which is characterized by the fact that the glycol is modified with amino alcohols.

Agfa Nr. Kahl
1st 3184 Reaktion
Diment

Spieldw. 1.1
Wittig

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.